

A63

3/34/1

001404638

WPI Acc No: 1975-54341W/197533

**Catalyst compsn for stereoregular polymn of olefins -  
consists of solid titanium complex component and organoaluminium cpd**

Patent Assignee: MITSUI PETROCHEM KK (MITC )

Number of Countries: 016 Number of Patents: 022

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|------|----------|
| DE 2504036  | A    | 19750807 |             |      |      | 197533 B |
| NL 7501176  | A    | 19750805 |             |      |      | 197534   |
| FR 2259842  | A    | 19751003 |             |      |      | 197547   |
| JP 50108385 | A    | 19750826 |             |      |      | 197603   |
| JP 51020297 | A    | 19760218 |             |      |      | 197614   |
| SE 7508961  | A    | 19760308 |             |      |      | 197614   |
| DK 7503614  | A    | 19760329 |             |      |      | 197618   |
| FI 7502175  | A    | 19760331 |             |      |      | 197619   |
| BR 7505050  | A    | 19760803 |             |      |      | 197634   |
| AT 7500772  | A    | 19761214 |             |      |      | 197701   |
| AT 7605700  | A    | 19761214 |             |      |      | 197701   |
| JP 77036786 | B    | 19770917 |             |      |      | 197741   |
| JP 77036913 | B    | 19770919 |             |      |      | 197741   |
| GB 1492618  | A    | 19771123 |             |      |      | 197747   |
| HU 14363    | T    | 19771228 |             |      |      | 197804   |
| CA 1046492  | A    | 19790116 |             |      |      | 197905   |
| US 4157435  | A    | 19790605 |             |      |      | 197925   |
| IT 1031397  | B    | 19790430 |             |      |      | 197937   |
| NL 163226   | B    | 19800317 |             |      |      | 198013   |
| DE 2504036  | B    | 19810115 |             |      |      | 198104   |
| RO 67837    | A    | 19811015 |             |      |      | 198239   |
| SU 1168095  | A    | 19850715 |             |      |      | 198605   |

Priority Applications (No Type Date): JP 7491181 A 19740810; JP 7412860 A 19740201

Abstract (Basic): DE 2504036 A

Catalyst compsns. for stereoregular (co)polymn. of  $\geq 3C$  alpha-olefins comprise (A) a Ti-contg. solid catalyst component derived from (i) a Mg halide, (ii) Si cpd(s). of formula  $R''_4Si$  (where  $R=(cyclo)alkyl$  or  $aryl$ ); cpds.  $R''_xSi_yX_z$  (where  $X=halogen$ ;  $x$  and  $z=0$  or integer  $\geq 1$ ;  $y$  is not  $> 2$ ; and  $x+z=2y+2$ ); cpds.  $Q(Q_2SiO)_nSiQ_3$  (where each  $Q=H$ , cycloalkyl or  $aryl$ ; not all  $Q=H$  simultaneously; and  $n=integer$  1-1000); cpds.  $(Q_2SiO)_n$ ; and cpds.  $X(Q_2SiO)_nSiQ_2X$ , (iii) an org. carboxylic acid ester and (iv) a cpd.  $Ti(OR)_p-X_4-p$  (where  $R=alkyl$  and  $p=0$  or integer 1-4) and (B) an org. Al cpd.  $R'_mAl(OR')_{3-m}$  (where each  $R'=alkyl$ ; and  $m=1.5-3$ ). The catalysts retain high activity over long periods and give high yields of stereoregular polymers with high apparent density and low halogen content from catalyst residues.

Derwent Class: A17

International Patent Class (Additional): B01J-021/06; C08F-001/14; C08F-004/76; C08F-010/06; C08F-011/06; C08F-110/04; C08F-236/04

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2001 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

02/04

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

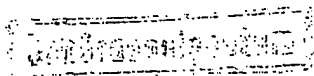
⑤

Int. Cl. 2:

C 08 F 10-06

C 08 F 4-76

⑩ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



DT 25 04 036 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 25 04 036

⑫

Aktenzeichen:

P 25 04 036.2-44

⑬

Anmeldetag:

31. 1. 75

⑭

Offenlegungstag:

7. 8. 75

⑮

Unionspriorität:

② ③ ③

1. 2. 74 Japan 12860-74

10. 8. 74 Japan 91181-74

⑤

Bezeichnung:

Verfahren zur Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen

⑦

Anmelder:

Mitsui Petrochemical Industries, Ltd, Tokio

⑦

Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dr.; Koenigsberger, R., Dr.;  
Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Klingseisen, F., Dipl.-Ing.; Zumstein jun., F., Dr.;  
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦

Erfinder:

Toyota, Akinori, Ohtake, Hiroshima;  
Kashiwa, Norio, Iwakuni, Yamaguchi; Minami, Syuji, Ohtake,  
Hiroshima (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

7. 75 509 832/931

17/80

ORIGINAL INSPECTED

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann - Dr. R. Keernigsberger  
Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dipl.-Ing. F. Klingseisen - Dr. F. Zumstein jun.  
PATENTANWÄLTE

2504036

TELEFON: SAMMEL-NR. 22 53 41  
TELEX 529979  
TELEGRAMME: ZUMPAT  
POSTSCHECKKONTO:  
MÜNCHEN 91139-809, BLZ 700 100 80  
BANKKONTO: BANKHAUS H. AUFHÄUSER  
KTO.-NR. 397997, BLZ 700 306 00

8 MÜNCHEN 2,  
BRÄUHAUSSTRASSE 4

53/My  
Case F 3006-K88  
(Sanseki)/MS

MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.  
T o k y o / Japan

---

### Verfahren zur Polymerisation von $\alpha$ -Olefinen

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen in Anwesenheit eines Katalysators, der seine überlegene katalytische Aktivität während langer Zeiten beibehält, wobei man ein hoch stereo-regelmäßiges  $\alpha$ -Olefinpolymer oder -copolymer in hoher Ausbeute erhält, welches ein höheres Schüttgewicht und einen verminderten Gehalt an Halogen, das aus dem verwendeten Katalysator stammt, besitzt. Die Erfindung betrifft ebenfalls den Katalysator dafür.

Katalysatorsysteme, die feste Titanhalogenide und organische Aluminiumverbindungen enthalten, werden für die Herstellung sehr stereo-regelmäßiger Polymerer von  $\alpha$ -Olefinen verwendet. Polymerisationen, bei denen diese Katalysatorsysteme verwendet werden, ergeben sehr stereo-regelmäßige Polymere. Die Ausbeute an Polymeren pro Einheitsmenge an Titankatalysatorkomponente

509832/0931

ORIGINAL INSPECTED

ist jedoch noch niedrig, und eine weitere Stufe ist erforderlich, um die Katalysatorrückstände aus dem entstehenden Polymeren zu entfernen. Kürzlich wurden einige Verfahren vorgeschlagen, um die Nachteile der bekannten Verfahren zu beseitigen, beispielsweise die, die in den offengelegten japanischen Patentpublikationen 16986/73, 16987/73 und 16988/73 beschrieben sind. Bei diesen Verfahren versucht man, hoch stereo-regelmäßige Poly-( $\alpha$ -olefine) durch Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen wie Propylen herzustellen, wozu man einen Katalysator verwendet, der eine feste Verbindung enthält, die durch Co-Pulverisierung einer komplexen Verbindung, die aus einem Titanhalogenid und einem spezifischen Elektronendonator zusammen mit wasserfreiem Magnesiumhalogenid gebildet wurde, und dem Reaktionsprodukt aus einem Trialkylaluminium und einem spezifischen Elektronendonator erhalten wird. Bei diesen Verfahren ist jedoch die Stereoregelmäßigkeit der entstehenden Polymeren noch ungenügend und die Ausbeute an Polymer pro Titanatom ist nicht zufriedenstellend. Diese Verfahren besitzen weiterhin den Nachteil, daß die Ausbeute an Polymer pro Chloratom in dem Katalysator niedrig ist, da das copulverisierte Produkt einen niedrigen Titangehalt besitzt, und außerdem muß die Polymerisation mit einer niedrigen Aufschlämmungskonzentration durchgeführt werden, wegen des niedrigen Schüttgewichts des entstehenden Polymeren. Dadurch werden die Verfahren wirtschaftlich ungeeignet. Außerdem geht die Polymerisationsaktivität des Katalysators innerhalb kurzer Zeit verloren.

In der offengelegten französischen Patentanmeldung 2 113 313 (29. Mai 1972) wird ein Verfahren zur selektiven Herstellung entweder eines ataktischen Polymeren als Hauptprodukt oder eines stereo-regelmäßigen Polymeren als Hauptprodukt beschrieben. In dieser Patentschrift wird angegeben, daß, wenn eine Ti-Katalysatorkomponente, die durch Behandlung einer Titanverbindung mit einer Mischung aus einem aktiven Magnesiumhalogenidträger und einer wasserfreien Verbindung von mindestens einem Element der Gruppen I bis IV, beispielsweise Si,

509832/0931

erhalten wird, bei dem obigen Verfahren verwendet wird, bevorzugt in einer Form, gestützt auf einem Träger und anschließend mit einem Elektronendonator modifiziert, ein stereoregelmäßiges Polymer als Hauptprodukt erhalten wird. In dieser Veröffentlichung wird jedoch nur  $\text{SiO}_2$  als wasserfreie Verbindung von Si beschrieben. In dieser Veröffentlichung wird weiterhin angegeben, daß Äther, Thioäther, Amine, Phosphine, Ketone und Ester als Elektronendonoren verwendet werden können, aber irgendwelche spezifischen Verbindungen, die Ester sind, werden nicht als Beispiele aufgeführt. Die Isotaktizität des Polymeren beträgt in allen Beispielen der obigen Patentveröffentlichung höchstens ungefähr 70%, wie es durch den Extraktionsrückstand mit siedendem n-Heptan gezeigt wird, und dieses Verfahren ist daher nicht geeignet, um hoch stereoregelmäßige Polymere herzustellen. Der Elektronendonator, der in dieser Patentschrift für die Bildung von isotaktischen Polymeren verwendet wird, ist nur N,N',N'',N'''-Tetramethyläthylendiamin. Weiterhin werden in dieser Patentschrift nur wasserfreies Lithiumchlorid und  $\text{SiO}_2$  spezifisch als wasserfreie Verbindung eines Elements der Gruppen I bis IV verwendet.

Es wurden Untersuchungen durchgeführt, mit dem Ziel, die Nachteile der bekannten Verfahren zu beseitigen, und überraschenderweise wurde gefunden, daß eine Titan enthaltende Katalysatorkomponente, die enthält: einen organischen Komplex, der sich von (i) einem Magnesiumhalogenid, (ii) einer spezifischen Si-Verbindung, bevorzugt einer organischen Si-Verbindung, besonders bevorzugt einem Organopolysiloxan, (iii) einem organischen Carbonsäureester und (iv) einer spezifischen Ti-Verbindung ableitet, wenn sie mit einer organischen Aluminiumverbindung vermischt wird, einen überlegenen Katalysator für die Herstellung von sehr stereoregelmäßigen Polyolefinen ergibt. Überraschenderweise wurde gefunden, daß man sehr stereoregelmäßige  $\alpha$ -Olefinpolymere oder -copolymere in hohen Ausbeuten herstellen kann, wenn man diesen Katalysator verwendet, wobei die überlegene katalytische Aktivität während langer Zeiten erhaltenbleibt, und daß der Halogengehalt der entstehen-

den Polymeren oder der entstehenden Copolymeren, der auf den Katalysator zurückzuführen ist, vermindert werden kann und daß die entstehenden Polymeren oder Copolymeren ein hohes Schüttgewicht aufweisen.

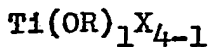
Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von sehr stereo-regelmäßigen Polyolefinen mit den oben erwähnten, verbesserten Wirkungen zu schaffen. Dabei soll ebenfalls ein Katalysator geschaffen werden, der bei diesem Verfahren verwendet werden kann.

Die Polymerisation oder Copolymerisation von  $\alpha$ -Olefinen mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, auf die sich diese Anmeldung b zieht, umfaßt Homopolymerisationen von  $\alpha$ -Olefinen mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, Copolymerisationen von mindestens zwei  $\alpha$ -Olefinen mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen miteinander und Copolymerisationen von  $\alpha$ -Olefinen mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen mit Äthylen und/oder Diolefin in einer Menge von bevorzugt bis zu 30 Mol-%.

Beispiele von  $\alpha$ -Olefinen sind Propylen, 1-Buten, 4-Methyl-1-penten und 3-Methyl-1-buten und Beispiele von Diolefinen umfassen konjugierte Diolefine wie Butadien und nichtkonjugierte Diene wie Dicyclopentadien, Äthylidennorbornen und 1,5-Hexadien.

Der Katalysator, der bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, enthält die folgende, Titan enthaltende, feste Katalysatorkomponente (A) und eine organische Aluminiumkatalysatorkomponente (B).

Die Komponente (A) enthält einen organischen Komplex, hergestellt aus (i) einem Magnesiumhalogenid, (ii) einer Siliciumkomponente, (iii) einem organischem Carbonsäureester und (iv) einer Titanverbindung der Formel



worin

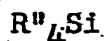
R eine Alkylgruppe, beispielsweise eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,

X ein Halogenatom wie Cl, Br oder J und

1 eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeuten.

Beispiele für die Komponente (i) sind Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid und Magnesiumjodid, wobei Magnesiumchlorid (MgCl<sub>2</sub>) besonders bevorzugt ist.

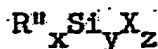
Beispiele für die Komponente (ii) sind Verbindungen der Formel



worin

R'' eine einwertige Gruppe wie Alkylgruppen, beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, beispielsweise C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, bevorzugt C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylgruppen, gegebenenfalls substituiert, beispielsweise durch niedrige Alkylgruppen, und Arylgruppen, beispielsweise C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, gegebenenfalls substituiert, beispielsweise durch niedrige Alkylgruppen, bedeutet,

Verbindungen der Formel



worin

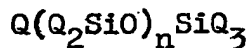
R'' die gleiche Bedeutung wie oben besitzt,

X ein Halogenatom wie ein Chlor-, Brom- oder Jodatom bedeutet und

x und z 0 oder ganze Zahlen von mindestens 1 bedeuten und

y eine natürliche Zahl von nicht weniger als 2 bedeutet und  $x + y = 2y + 2$  sind,

Verbindungen der Formel



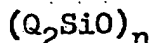
worin



die Gruppen Q gleich oder unterschiedlich sind und je ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, beispielsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe, beispielsweise eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder eine Arylgruppe, beispielsweise eine Arylgruppe mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit dem Proviso, daß alle Gruppen Q nicht gleichzeitig Wasserstoffatome bedeuten,

n eine ganze Zahl von 1 bis 1000 bedeutet,

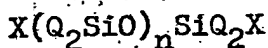
Verbindungen der Formel



worin

Q und n die oben gegebenen Definitionen besitzen,

und Verbindungen der Formel



worin

Q, n und X die zuvor gegebenen Definitionen besitzen.

Beispiele von organischen Carbonsäureestern (iii) umfassen Ester, die zwischen  $C_1-C_8$ , bevorzugt  $C_1-C_4$ , gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren, die gegebenenfalls durch ein Halogenatom substituiert sein können, und Alkoholen wie  $C_1-C_8$ , bevorzugt  $C_1-C_4$ , gesättigten oder ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen,  $C_3-C_8$ , bevorzugt  $C_5-C_6$ , gesättigten oder ungesättigten alicyclischen Alkoholen und  $C_1-C_4$  gesättigten oder ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen, substituiert durch  $C_6-C_{10}$ , bevorzugt  $C_6-C_8$ -aromatische Gruppen oder Halogenatome, gebildet werden; Ester, die zwischen  $C_7-C_{12}$ , bevorzugt  $C_7-C_{10}$ , aromatischen Monocarbonsäuren und Alkoholen wie  $C_1-C_8$ , bevorzugt  $C_1-C_4$ , gesättigten oder ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen,  $C_3-C_8$ , bevorzugt  $C_5-C_6$ , gesättigten oder ungesättigten alicyclischen Alkoholen und  $C_1-C_4$  gesättigten oder ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen, substituiert durch  $C_6-C_{10}$ , bevorzugt  $C_6-C_8$ , aromatische Gruppen oder Halogenatome, gebildet werden, und alicyclische Carbonsäureester wie Methylcyclopentan-

509832/0931

carboxylat, Methylhexahydrobenzoat, Äthylhexahydrobenzoat, Methylhexahydrotoluat und Äthylhexahydrotoluat.

Bei der vorliegenden Erfindung kann ein Teil oder der gesamte organische Carbonsäureester (iii) in Form von esterbehandelten Produkten oder Addukten der Verbindungen (i), (ii) und (iv) verwendet werden, indem man sie zuvor in Kontakt mit diesen Verbindungen (i), (ii) und (iv) bringt.

Wünschenswerterweise ist das Magnesiumhalogenid (i) als Bestandteil der Titan enthaltenden, festen Katalysatorkomponente (A) so wasserfrei wie möglich, der Einschluß von Feuchtigkeit ist jedoch in dem Ausmaß erlaubt, daß die Feuchtigkeit die Wirkung des Katalysators nicht wesentlich beeinflußt. Als Halogenid kann man eines verwenden, das man durch Dehydratisierung eines Materials handelsüblicher Qualität bei 100 bis 400°C unter vermindertem Druck vor der Verwendung erhält. Aus Zweckdienlichkeitsgründen wird das Magnesiumhalogenid bevorzugt in Form eines Pulvers mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 1 bis 50 Mikron verwendet. Wenn es jedoch durch mechanische Behandlung vor der Katalysatorherstellung pulverisiert wird, können auch Pulver mit größerer Teilchengröße verwendet werden. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser von 1 bis 50 Mikron bedeutet, daß mindestens 80 Gew.% der gesamten Teilchen einen Teilchendurchmesser von 1 bis 50 Mikron besitzen.

Spezifische Beispiele von Verbindungen der Formel  $R^4_4Si$  umfassen

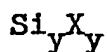
(a) Tetraalkylsilane wie Tetramethylsilan, Tetraäthylsilan, Tetra-n-propyl-silan, Tetra-n-butyl-silan und Tetra-(n- oder i-)amyl-silan,

(b) Tetraarylsilane wie Tetraphenyl-silan oder Tetra-(3- oder 4-)tolyl-silan, und

(c) Tetracycloalkyl-silane wie Tetracyclopentyl-silan, Tetracyclohexyl-silan oder Tetrakis-(3- oder 4-)methylcyclohexyl-silan.

Spezifische Beispiele von Verbindungen der Formel  $R''_x Si_y X_z$  als Komponente (ii) umfassen die folgenden:

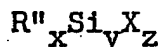
(I) worin  $x = 0$  und  $y \geq 2$  bedeuten; die Verbindungen werden durch die allgemeine Formel



dargestellt, worin  $z = 2y + 2$  und  $y$  üblicherweise eine ganze Zahl von 2 bis 10 bedeuten.

Beispiele sind Polyhalogenpolysilane wie Hexahalogen-disilane, Octahalogen-trisilane, Decahalogen-tetrasilane, Dodecahalogen-pentasilane, Tetradecahalogen-hexasilane oder Docosahalogen-decasilane. Bei diesen Polyhalogenpolysilanen können die Halogenatome gleich oder unterschiedlich sein. Spezifische Beispiele umfassen Trichlor-tribrom-disilan, Hexachlor-disilan, Hexabrom-disilan, Hexajod-disilan, Hexafluor-disilan, Octachlor-trisilan, Octabrom-trisilan, Decachlor-tetrasilan, Docachlor-pentasilan und Docosachlor-decasilan. Von diesen sind Hexachlor-disilan, Hexabrom-disilan und Trichlor-tribrom-disilan bevorzugt;

(II) worin  $x \geq 1$  und  $y \geq 2$  bedeuten; die Verbindungen werden durch die allgemeine Formel



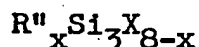
dargestellt, worin  $x + z = 2y + 2$  und  $y$  üblicherweise eine ganze Zahl von 2 bis 8 bedeuten.

Spezifische Beispiele dieser Verbindungen sind die folgenden:

(a) worin  $x = 1$  und  $y = 2$  bedeuten:  
Methylpentachlor-disilan, Äthylpentachlor-disilan, 1,1-Dimethyl-1,2,2,2-tetrachlor-disilan, 1,1-Diäthyl-1,2,2,2-tetrachlor-disilan, 1,1,2-Trimethyl-1,2,2-trichlor-disilan, 1,1,1-Trimethyl-2,2,2-trichlor-disilan, 1,1,2-Tri-*i*-butyl-1,2,2-trichlor-disilan, 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-dichlor-disilan, 1,1,1,2-Tetramethyl-2,2-dichlor-disilan, Pentamethylchlor-disilan, 1-Chlormethyl-1,1,2,2-tetramethyl-2-chlor-disilan,

Penta-n-butylchlor-disilan, Hexamethyl-disilan, Hexa-n-propyl-disilan, Hexa-n-butyl-disilan, Phenylpentachlor-disilan, 4-Tolylpentachlor-disilan, 1,1-Diphenyl-1,2,2,2-tetrachlor-disilan, 1,1,2-Triphenyl-1,2,2-trichlor-disilan, 1,1,1-Triphenyl-2,2,2-trichlor-disilan, 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-dichlor-disilan, Pentaphenylchlor-disilan, Penta-(1-naphthyl)-chlor-disilan, Hexaphenyl-disilan, sym-Tetramethyl-diphenyl-disilan, 1,1,1,2-Tetramethyl-2-phenyl-2-chlor-disilan und Tetracyclohexyl-disilan.

(b) worin  $1 \leq x \leq 2$  und  $y = 3$  bedeuten; die Verbindungen werden durch die Formel

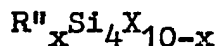


ausgedrückt, worin x eine ganze Zahl von nicht mehr als 8 bedeutet.

Spezifische Beispiele dieser Verbindungen sind die folgenden: [In den Absätzen (b), (c), (d) und (e) bedeuten Me eine Methylgruppe, Et eine Äthylgruppe, Ph eine Phenylgruppe und Bu eine Butylgruppe.]

$(SiMe_2Cl)_2Si(Me)Cl$ ,  $(SiMe_2Cl)_2SiMe_2$ ,  $(SiMe_3)_2SiCl_2$ ,  $(SiMe_3)_2Si(Me)Cl$ ,  $(SiMe_3)_2SiMe_2$ ,  $(SiMe_3)_2SiPh_2$ ,  $(SiPh_3)_2SiMe_2$ ,  $Me(SiMe_2)_3Cl$ ,  $Me(SiMe_2)_3Br$ ,  $Me(SiMe_2)_3Me$ ,  $C_5H_5(SiMe_2)_3Me$ ,  $Ph(SiMe_2)_3Ph$  und  $Ph(SiPh_2)_3Ph$ ;

(c) worin  $x = 2$  und  $y = 4$  bedeuten; die Verbindungen werden durch die allgemeine Formel

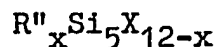


ausgedrückt, worin x eine ganze Zahl von nicht mehr als 10 bedeutet.

Spezifische Beispiele dieser Verbindungen sind die folgenden:

$Cl(SiMe_2)_4Cl$ ,  $Cl(SiMe_2)_4Ph$ ,  $Me(SiMe_2)_4Me$ ,  $Et(SiMe_2)_4Et$ ,  $Ph(SiMe_2)_4Ph$ ,  $Ph(SiPh_2)_4Ph$ ,  $Me(SiPh_2)_4Me$ ,  $(Me_3Si)_3SiCl$ ,  $(PhMe_2Si)_3SiCl$ ,  $(Me_3Si)_3SiMe$  und  $(Me_3Si)_3SiPh$ ;

(d) worin  $x \geq 2$  und  $y = 5$  bedeuten; die Verbindungen werden durch die allgemeine Formel

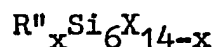


dargestellt, worin  $x$  eine ganze Zahl von nicht mehr als 12 bedeutet.

Spezifische Beispiele dieser Verbindungen sind die folgenden:

$Cl(Me_2Si)_5Cl$ ,  $Me(Me_2Si)_5Cl$ ,  $Ph(Me_2Si)_5Cl$ ,  $Cl(Ph_2Si)_5Cl$ ,  
 $Me(Me_2Si)_5Me$ ,  $Ph(Me_2Si)_5Ph$ ,  $(Me_2ClSi)_4Si$ ,  $(Me_3Si)_4Si$ ,  
 $Me_3Si(Ph_2Si)_3SiMe_3$  und  $Ph_3Si(Ph_2Si)_3SiPh_3$ ;

(e) worin  $x \geq 2$  und  $y = 6$  bedeuten; die Verbindungen werden durch die allgemeine Formel



dargestellt, worin  $x$  eine ganze Zahl von nicht mehr als 14 bedeutet.

Beispiele dieser Verbindungen sind die folgenden:

$Cl(Me_2Si)_6Cl$ ,  $Me(Me_2Si)_6Cl$ ,  $Ph(Me_2Si)_6Cl$ ,  $Me(Me_2Si)_6Me$ ,  
 $Ph(Me_2Si)_6Ph$ ,  $Me(Ph_2Si)_6Me$ ,  $Me_3Si(Me_2Si)_4SiMe_3$ ,  $Ph_3Si(Me_2Si)_4SiPh_3$  und  $Me_3Si(Ph_2Si)_4SiMe_3$ .

Spezifische Beispiele von linearen Polysiloxanen der Formel  $Q(Q_2SiO)_n SiQ_3$  als Si-Komponente (ii) sind Hexamethyl-disiloxan, Decamethyl-tetrasiloxan, Tetracosamethyl-undecasiloxan, 3-Hydroheptamethyl-trisiloxan, 3,5-Dihydrooctamethyl-tetrasiloxan, 3,5,7-Trihydrononamethyl-pentacyclohexan, Tetramethyl-1,3-diphenyl-disiloxan, Pentamethyl-1,3,5-triphenyl-trisiloxan, Heptaphenyl-disiloxan und Octaphenyl-trisiloxan.

Spezifische Beispiele von Cyclopolysiloxanen der Formel  $(Q_2SiO)_n$  als Si-Komponente (ii) umfassen 2,4,6-Trimethyl-cyclo-trisiloxan, 2,4,6,8-Tetramethyl-cyclo-tetrasiloxan, Hexamethyl-cyclo-trisiloxan, Octamethyl-cyclo-tetrasiloxan, Decamethyl-cyclo-pentasiloxan, Dodecamethyl-cyclo-hexasiloxan, Triphenyl-1,3,5-trimethyl-cyclo-trisiloxan, Hexaphenyl-cyclo-

trisiloxan und Octaphenyl-cyclo-tetrasiloxan.

Spezifische Beispiele von linearen  $\alpha, \omega$ -Dihalogenpolysiloxanen der Formel  $X(Q_2SiO)_nSiQ_2X$  als Si-Komponente umfassen 1,3-Dichlortetramethyl-disiloxan, 1,5-Dichlorhexamethyl-trisiloxan und 1,7-Dichloroctamethyl-tetrasiloxan.

Von diesen organischen Polysiloxanen sind die linearen Alkylpolysiloxane bevorzugt. Methylpolysiloxan und Äthylpolysiloxan mit einer Viskosität von nicht mehr als 200 cP bei 25°C sind besonders bevorzugt.

Spezifische Beispiele von organischen Carbonsäureestern als Komponente (iii) der Titan enthaltenden, festen Katalysator-komponente (A) sind primäre Alkylester von einwertigen gesättigten Fettsäuren wie Methylformiat, Äthylacetat, n-Amylacetat, 2-Äthylhexylacetat, n-Butylformiat, Äthylbutyrat oder Äthylvalerat; Benzylacetat; Allylacetat; primäre Alkylester von haloaliphatischen Carbonsäuren wie Äthylchloracetat. n-Propyldichloracetat und Äthylchlorbutyrat; primäre Alkylester von ungesättigten Fettsäuren wie Methylacrylat, Methylmethacrylat oder i-Butylcrotonat; primäre Alkylester von Benzoesäure wie Methylbenzoat, Äthylbenzoat, n-Propylbenzoat, n- und i-Butylbenzoate, n- und i-Amylbenzoate, n-Hexylbenzoat, n-Octylbenzoat und 2-Äthylhexylbenzoat; primäre Alkylester von Toluylsäure wie Methyltoluat, Äthyltoluat, n-Propyltoluat, n- und i-Butyltoluate, n- und i-Amyltoluate oder 2-Äthylhexyltoluat; primäre Alkylester von Äthylbenzoesäure wie Methyläthylbenzoat, Äthyläthylbenzoat, n-Propyläthylbenzoat und n- und i-Butyläthylbenzoate; primäre Alkylester von Xylylencarbonsäure wie Methyl-3,4-xylylen-1-carboxylat, Äthyl-3,5-xylylen-1-carboxylat und n-Propyl-2,4-xylylen-1-carboxylat; primäre Alkylester von Anissäure wie Methylanisat, Äthylanisat, n-Propylanisat und n- und i-Butylanisate; und primäre Alkylester von Naphthoesäure wie Methylnaphthoat, Äthylnaphthoat, n-Propylnaphthoat und n- und i-Butylnaphthoate.

Von diesen primären Alkylestern von aromatischen Carbonsäuren sind die primären  $C_1$ - $C_4$ -Alkylester bevorzugt. Methylbenzoat und Äthylbenzoat sind besonders bevorzugt.

Wie bereits erwähnt, kann ein Teil oder der gesamte organische Carbonsäureester (iii) in Form von estervorbehandelten Produkten oder Addukten der Verbindungen (i), (ii) und (iv) verwendet werden, indem man ihn zuerst in Kontakt mit den Verbindungen (i), (ii) und (iv) bringt.

Spezifische Beispiele von Titanverbindungen der Formel  $Ti(OR)_1X_{4-1}$  [Komponente (iv)] umfassen Titan-tetrahalogenide wie Titan-tetrachlorid, Titan-tetrabromid oder Titan-tetrajodid; Alkoxytitan-trihalogenide wie Methoxytitan-trichlorid, Äthoxytitan-trichlorid, n-Butoxytitan-trichlorid, Äthoxytitan-tribromid oder i-Butoxytitan-tribromid; Dialkoxytitan-dihalogenide wie Dimethoxytitan-dichlorid, Diäthoxytitan-dichlorid, Di-n-butoxytitan-dichlorid oder Diäthoxytitan-dibromid; Trialkoxytitan-monohalogenide wie Trimethoxytitan-chlorid, Triäthoxytitan-chlorid, Tri-n-butoxytitan-chlorid und Triäthoxytitan-bromid; und Tetraalkoxytitanverbindungen wie Tetramethoxytitan, Tetraäthoxytitan und Tetra-n-butoxytitan. Von diesen sind Titan-tetrahalogenide, insbesondere Titan-tetrachlorid, bevorzugt.

Wenn ein Magensiumhalogenid (i) mit dem organischen Carbonsäureester (iii) bei der Bildung der Titan enthaltenden, festen Katalysatorkomponente (A), die bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, behandelt wird, ist es bevorzugt, mechanische Pulverisierungseinrichtungen zu verwenden, um beide miteinander zu behandeln. Verwendet man einen solchen Pulverisierungskontakt, so wirkt der organische Säureester innerhalb eines großen Anteilbereichs wirksam auf das Magensiumhalogenid. Eine ausreichende Behandlungswirkung kann erreicht werden, selbst wenn der Anteil an dem ersteren gering ist, verglichen mit dem letzteren (bei einem Molverhältnis von ungefähr 1/1 bis 1/20).

Wenn die Si-Komponente (ii), die mit dem organischen Carbonsäureester (iii) behandelt wurde, verwendet wird, wird die Behandlung beispielsweise nach einem Verfahren erfolgen, das darin besteht, daß man den organischen Carbonsäureester bei Zimmertemperatur zu einer Siliciumverbindung selbst oder ihrer Lösung in einem geeigneten inerten Lösungsmittel wie Pentan, Hexan, Heptan oder Kerosin zugibt, oder gemäß einem Verfahren, das darin besteht, daß man eine Lösung aus organischem Carbonsäureester in dem obigen inerten Lösungsmittel herstellt und dann die Siliciumverbindung zu der Lösung zufügt. Selbstverständlich kann die Behandlung innerhalb kurzer Zeiten bei erhöhter Temperatur beendet sein, gewünschtenfalls kann die Behandlung ebenfalls unter Kühlen erfolgen.

Wenn die Titanverbindung (iv) in Form eines Addukts davon mit dem organischen Carbonsäureester (iii) verwendet wird, kann das Addukt hergestellt werden, indem man den organischen Carbonsäureester (iii) in einer äquimolaren oder größeren Menge (berechnet bezogen auf den Ester) zu der Titanverbindung selbst (sofern sie eine Flüssigkeit ist) oder als Lösung davon in dem obigen inerten Lösungsmittel (wenn sie ein Feststoff ist) zugibt und den entstehenden Niederschlag durch Filtration abtrennt. Selbst wenn die Titanverbindung flüssig ist, kann sie bei der Adduktbildungsreaktion in Form ihrer Lösung in dem obigen inerten Lösungsmittel verwendet werden. Das Waschen des entstehenden Niederschlags (die Entfernung von nichtumgesetzter Titanverbindung und organischem Carbonsäureester) kann ebenfalls unter Verwendung des obigen Lösungsmittels erfolgen.

Das Verhältnis von wasserfreiem Magnesiumhalogenid (i)/Si-Komponente (ii)/organischer Carbonsäureester (iii)/Titanverbindung (iv) als Ausgangsmaterialien für die Katalysatorkomponente (A) ist nicht besonders begrenzt; es beträgt üblicherweise 1/1000 bis 0,01/10 bis 0,005/100 bis 0,001, bevorzugt 1/10 bis 0,01/1 bis 0,01/30 bis 0,01.



Bevorzugt wird die Titan enthaltende, feste Katalysatorkomponente (A) hergestellt, indem man die Komponenten (i), (ii), (iii) und (iv) miteinander unter Pulverisierungsbedingungen in Berührung bringt. Eine Anzahl von Möglichkeiten im Hinblick auf die Zugabe dieser Komponenten ist denkbar und einige Beispiele für Zugabe- und Behandlungsverfahren sind im folgenden angegeben.

(1) Das wasserfreie Magnesiumhalogenid (i), die Si-Komponente (ii), der organische Carbonsäureester (iii) und die Titan-Verbindung (iv) werden miteinander gut mit einer mechanischen Pulverisierungsvorrichtung vermischt (dies wird als Pulverisierungsbehandlung bezeichnet) und die entstehende, Titan enthaltende, feste Komponente wird bevorzugt mit der Verbindung (iv) oder ihrer Lösung in einem inerten Lösungsmittel behandelt.

(2) Das Magnesiumhalogenid (i), die Si-Komponente (ii) und der organische Carbonsäureester werden durch Pulverisieren miteinander behandelt. Die entstehende, feste Komponente wird weiterbehandelt, indem man in der Titanverbindung (iv) oder einer Lösung davon in einem inerten Lösungsmittel suspendiert. Oder die feste Komponente und die Titan-Verbindung (iv) werden durch Pulverisieren in im wesentlichen trockenem Zustand miteinander behandelt und dann weiterbehandelt, indem man sie bevorzugt in der Titanverbindung (iv) oder ihrer Lösung in einem inerten Lösungsmittel suspendiert.

(3) Das wasserfreie Magnesiumhalogenid (i) und der organische Carbonsäureester (iii) werden durch Pulverisieren miteinander behandelt und dann weiterbehandelt, indem man sie mit der Si-Komponente (ii) pulverisiert, wobei eine feste Komponente erhalten wird. Oder das Magnesiumhalogenid (i) und die Si-Komponente (ii) werden zuerst durch Pulverisieren miteinander behandelt und dann mit dem organischen Carbonsäureester (iii) behandelt, wobei eine feste Komponente erhalten wird. Die jeweiligen festen Komponenten werden dann in der

509832/0931

Titanverbindung (iv) oder deren Lösung in einem inerten Lösungsmittel suspendiert, um sie damit zu behandeln. Oder die feste Komponente wird durch Pulverisieren mit der Titan-komponente (iv) in im wesentlichen trockenem Zustand behandelt und dann suspendiert, bevorzugt in der Titanverbindung (iv) oder deren Lösung in einem inerten Lösungsmittel, um diese damit zu behandeln.

(4) Das wasserfreie Magnesiumhalogenid (i), die Si-Komponente (ii) und ein Addukt der Titanverbindung (iv) und organischem Carbonsäureester (iii) werden durch Pulverisieren miteinander behandelt und dann wird die entstehende, Titan enthaltende, feste Komponente suspendiert, bevorzugt in der Titanverbindung (iv) oder deren Lösung in einem inerten Lösungsmittel, um sie damit zu behandeln.

(5) Das wasserfreie Magnesiumhalogenid (i) und die Si-Komponente (ii) werden durch Pulverisieren miteinander behandelt und dann weiter durch Pulverisieren mit einem Addukt der Titanverbindung (iv) und dem organischen Carbonsäureester (iii) behandelt. Die entstehende, Titan enthaltende, feste Komponente wird suspendiert, bevorzugt in der Titanverbindung (iv) oder deren Lösung in einem inerten Lösungsmittel, um sie damit zu behandeln.

(6) Bei den Verfahren (1) und (3) oben wird die Titanverbindung (iv) in Form eines Adduktes davon mit einem organischen Carbonsäureester (iii) verwendet.

(7) Das wasserfreie Magnesiumhalogenid (i), die Si-Komponente (ii), die Titanverbindung (iv) und ein Addukt aus der Titanverbindung (iv) und dem organischen Carbonsäureester (iii) werden durch Pulverisieren behandelt und die entstehende, Titan enthaltende, feste Komponente wird suspendiert, bevorzugt in der Titanverbindung (iv) oder deren Lösung in einem inerten Lösungsmittel, um sie damit zu behandeln.

(8) Bei dem Verfahren von Absatz (7) oben kann der organische Carbonsäureester (iii) selbst ebenfalls zu dem Pulverisierungsbehandlungssystem zugegeben werden.

Die Pulverisierungsbehandlung bedeutet bei der Herstellung der Titan enthaltenden, festen Titankomponente (A) bei der vorliegenden Erfindung beispielsweise die Verwendung einer Rotationskugelmühle, einer Vibrationskugelmühle oder einer Schlagmühle. Durch die Behandlung mit einer solchen Pulverisierungseinrichtung wirkt der organische Carbonsäureester (iii), die Si-Komponente (ii) und die Titanverbindung (iv) unmittelbar auf die aktive Oberfläche, die bei der Pulverisierung des Magnesiumhalogenids (i) gebildet wird, und es wird ein organischer Komplex gebildet, dessen chemische Struktur bis heute noch nicht festgestellt wurde. Dies wird durch die Tatsache bestätigt, daß das Röntgenbeugungsspektrum des Magnesiumhalogenidpulvers sich ändert.

Die Behandlungsbedingungen, die bei der Pulverisierungsbehandlung von zwei oder mehreren der Ausgangsmaterialien für die Katalysatorkomponente (A) unter Verwendung verschiedener Mühlen verwendet werden, können folgendermaßen ausgewählt werden.

Betrachtet man die Verwendung einer Rotationskugelmühle als Beispiel, so werden 100 Kugeln, jede mit einem Durchmesser von 15 mm, aus rostfreiem Stahl (SUS 32) in ein kugelförmiges, zylindrisches Gefäß aus rostfreiem Stahl (SUS 32) gegeben, das eine Innenkapazität von 800 ml und einen Innendurchmesser von 100 mm besitzt. Werden 20 bis 40 g der Materialien eingegeben, so wird die Pulverisierungsbehandlung durchgeführt, üblicherweise während mindestens 48 Stunden, bevorzugt während mindestens 72 Stunden, mit einer Geschwindigkeit von 125 U/min. Die Temperatur für die Pulverisierungsbehandlung liegt üblicherweise im Bereich von Zimmertemperatur. Wenn eine erkennbare exotherme Reaktion abläuft, wird das System bevorzugt gekühlt und die Pulverisierungsbehandlung wird bei einer Tem-

peratur unter Zimmertemperatur durchgeführt.

Die Behandlung der festen Komponente, die man bei der Pulverisierungsbehandlung der Ausgangsmaterialien der festen Komponente (A) mit der Titanverbindung (iv) erhält, wird geeigneterweise durch Rühren der Mischung, üblicherweise bei 40°C bis zum Siedepunkt der Behandlungsmischung während mindestens 1 Stunde, durchgeführt. Alternativ kann diese durchgeführt werden, indem man bei den obigen Pulverisierungsbedingungen während mindestens 100 Stunden unter Verwendung der Kugelmühle die Pulverisierungsbehandlung durchführt.

Werden Titanverbindungen bei zwei unterschiedlichen Gelegenheiten bei dem obigen Behandlungsverfahren verwendet, so können sie gleich oder unterschiedlich voneinander sein, solange Verbindungen der obigen allgemeinen Formel ausgewählt werden.

Die Titan enthaltende, feste Katalysatorkomponente (A) wird nach der Abtrennung des organischen komplexen Feststoffs, hergestellt auf obige Weise, von der Suspension erhalten. Bevorzugt wird sie vollständig mit Hexan oder einem anderen inerten flüssigen Medium gewaschen, so daß die freie Titanverbindung (iv) in der Waschflüssigkeit nicht länger festgestellt werden kann.

Die Katalysatorkomponente (B), die mit der Katalysatorkomponente (A) bei der vorliegenden Erfindung vermischt bzw. kombiniert wird, ist eine organische Aluminiumverbindung der allgemeinen Formel  $R'_m Al(OR')_{3-m}$ , worin  $R'$  eine Alkylgruppe, bevorzugt eine  $C_1-C_4$  geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylgruppe bedeutet, worin zwei oder mehrere Gruppen  $R'$  identisch oder unterschiedlich sein können, und  $m$  eine Zahl im Bereich von  $1,5 \leq m \leq 3$  ist.

Beispiele von organischen Aluminiumverbindungen sind die folgenden:

(1) Wenn  $m \geq 3$  bedeutet, ist die Verbindung ein Trialkylaluminium. Spezifische Beispiele sind Trimethylaluminium, Triäthylaluminium- Tri-n- und -i-propylaluminium, Tri-n- und -i-butylaluminium und Trihexylaluminium. Triäthylaluminium und Tributylaluminium sind bevorzugt. Die Verbindungen können auch in Mischung aus zwei oder mehreren Verbindungen verwendet werden.

Gewünschtenfalls kann das Trialkylaluminium mit dem organischen Carbonsäureester vor der Verwendung umgesetzt werden. Diese Umsetzung kann in dem Polymerisationssystem vor dem Beginn der Polymerisation durchgeführt werden, oder sie kann getrennt durchgeführt werden und das Reaktionsprodukt kann dann zu dem Polymerisationssystem zugegeben werden. Die Umsetzung verläuft zufriedenstellend, wenn man das Trialkylaluminium direkt mit dem organischen Carbonsäureester behandelt (oder wenn man eins davon in einer Lösung in einem inerten Lösungsmittel verwendet). Das Verhältnis der Mengen dieser Materialien wird so gewählt, daß der Anteil an Trialkylaluminium üblicherweise 2 bis 100 Mol (bezogen auf das Aluminiumatom)/gÄquiv. der Estergruppe des organischen Carbonsäureesters beträgt. Der organische Carbonsäureester kann von den verschiedenen organischen Carbonsäureestern der Komponente (iii) bei der Bildung der Katalysatorkomponente (A) ausgewählt werden. Üblicherweise kann man die gleichen Arten von Säureestern verwenden, wie sie bei der Herstellung der Katalysatorkomponente (A) verwendet wurden.

(2) Wenn  $m$  mindestens 1,5 beträgt, aber unter 3 liegt ( $1,5 \leq m < 3$ ), ist die obige Aluminiumverbindung ein teilweise alkoxyliertes Alkylaluminium. Solch ein Alkylaluminium wird hergestellt, indem man beispielsweise eine berechnete Menge eines Alkohols zu Trialkylaluminium oder Dialkylaluminiumhydrid gibt. Da diese Umsetzung heftig abläuft, muß mindestens eine Verbindung davon bevorzugt als Lösung in einem inerten Lösungsmittel verwendet werden.

509832/0931

mittel verwendet werden, damit die Umsetzung glatt verläuft.

Um  $\alpha$ -Olefine, die mindestens 3 Kohlenstoffatome enthalten, unter Verwendung des Katalysators, bestehend aus der Titan-enthaltenden, festen Katalysatorkomponente (A) und der organischen Aluminiumkatalysatorkomponente (B), zu polymerisieren oder zu copolymerisieren, werden die Polymerisationsbedingungen, die bei Polymerisationen oder Copolymerisationen von  $\alpha$ -Olefinen unter Verwendung von Ziegler-Katalysatoren verwendet werden, auf geeignete Weise ausgewählt. Üblicherweise werden Polymerisationstemperaturen von Zimmertemperatur bis ungefähr 200°C und Drucke von Atmosphärendruck bis ungefähr 50 kg/cm<sup>2</sup> verwendet. Die Polymerisationen oder Copolymerisationen können entweder in Anwesenheit oder in Abwesenheit eines inerten flüssigen Mediums durchgeführt werden. Beispiele von flüssigem Medium sind Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan und Kerosin. Wenn die Polymerisation oder Copolymerisation in Abwesenheit eines flüssigen Mediums durchgeführt wird, kann sie in Anwesenheit eines flüssigen Olefinmonomeren durchgeführt werden oder sie kann in der Dampfphase durchgeführt werden, beispielsweise unter Verwendung einer Wirbelschicht des Katalysators.

Die Konzentration an Katalysator, die bei dem Polymerisationssystem für die Polymerisation verwendet wird, kann nach Bedarf gewählt werden. Beispielsweise wird bei einer Festphasen-Polymerisation die Titan enthaltende, feste Katalysatorkomponente (A) in einer Konzentration von üblicherweise 0,0001 bis 1,0 mMol/l, berechnet als Titanatom, und die Katalysatorkomponente (B) in einer Konzentration von üblicherweise 1/1 bis 100/1, bevorzugt von 1/1 bis 30/1, ausgedrückt als Aluminiumatom/Titanatom-Verhältnis, verwendet. Bei Dampfphasen-Polymerisationen werden die Titan enthaltende, feste Katalysatorkomponente (A) in einer Konzentration von 0,001 bis 0,5 mMol (berechnet als Titanatom) und die Katalysatorkomponente (B) in einer Menge von 0,01 bis 5 mMol (berechnet als Aluminiumatom), beide bezogen auf die Liter des Volumens in der Reaktionszone, verwendet.

Um das Molekulargewicht des entstehenden Polymeren zu erniedrigen (um den Schmelzindex des Polymeren zu erhöhen), kann Wasserstoff in dem Polymerisationssystem vorhanden sein.

Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutern die Erfindung.

### Beispiel 1

#### Herstellung der Katalysatorkomponente (A)

In eine 800 ml rostfreie Stahl(SUS 32)-Kugelmühle mit einem Innendurchmesser von 100 mm und darin enthaltend 100 rostfreie Stahl(SUS 32)-Kugeln, jeweils mit einem Durchmesser von 15 mm, füllt man 20 g wasserfreies Magnesiumchlorid, 6,0 ml Äthylbenzoat und 3,0 ml Methylpolysiloxan (mit einer Viskosität von 20 cP. bei 25°C) in Stickstoffatmosphäre, und dann wird 100 Stunden mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 125 U/min eine Pulverisierungsbehandlung durchgeführt. Das entstehende, feste Produkt wird in 150 ml Titanatetrachlorid suspendiert und die Suspension wird bei 80°C 2 Stunden gerührt. Der feste Bestandteil wird durch Filtration abgetrennt und mit gereinigtem Hexan gewaschen, bis freies Titanatetrachlorid nicht mehr festgestellt werden kann. Die entstehende Komponente enthält 4,1 Gew.% Titan und 58,2 Gew.% Chlor als Atome.

#### Polymerisation

In einen 2 l-Autoklaven füllt man 0,05 ml (0,375 mMol) Triäthylaluminium, 43,8 mg (0,0375 mMol, berechnet als Titanatom) der Titan enthaltenden, festen Komponente (A), erhalten wie oben, und 750 ml gereinigtes Kerosin, das ausreichend sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei ist. Das Polymerisationssystem wird erwärmt, und nachdem die Temperatur 70°C erreicht hat, wird Propylen eingeleitet. Die Polymerisation des Propylens beginnt mit einem Gesamtdruck von 7,0 kg/cm<sup>2</sup>. Nachdem man 3 Stunden bei 70°C polymerisiert hat, wird mit dem Einleiten von Propylen aufgehört. Das Innere des Autoklaven wird auf Zimmertemperatur gekühlt und der Katalysator wird durch Zugabe von Methanol zer-

509832/0931

setzt. Die feste Komponente wird durch Filtration gesammelt, mit Methanol gewaschen und getrocknet, wobei man 410,3 g Polypropylen als farbloses Pulver erhält. Der Rückstand (II) bei der Extraktion mit siedendem n-Heptan des Pulvers beträgt 94,5% und das Schüttgewicht beträgt 0,30 g/ml.

Konzentration der flüssigen Phase ergibt 15,1 g eines in Lösungsmittel löslichen Polymeren.

Die durchschnittliche spezifische Polymerisationsaktivität pro Titanatom des oben verwendeten Katalysators beträgt 540 g/Ti-m M.h.atm.

#### Vergleichsbeispiel 1

##### Herstellung einer Titan enthaltenden Katalysatorkomponente

Eine Kugelmühle der gleichen Art, wie sie in Beispiel 1 verwendet wurde, wurde mit 20 g wasserfreiem Magnesiumchlorid und 17,8 g eines Addukts mit der durchschnittlichen Zusammensetzung der Formel  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$  beschickt und dann wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 100 Stunden bei einer Geschwindigkeit von 125 U/min eine Pulverisierungsbehandlung durchgeführt. Die entstehende, feste Titankatalysatorkomponente (entsprechend der Komponente (A) in Beispiel 1) agglomeriert in der Kugelmühle beachtlich und ist schwierig in Pulverform herzustellen. Ein Teil der festen Komponente wird mit 1 l gereinigtem Hexan genauso wie in Beispiel 1 gewaschen und getrocknet, und man erhält eine Titankatalysatorkomponente. Die Titankatalysatorkomponente enthält

4,2 Gew.% Titan  
und 6,30 Gew.% Chlor  
berechnet als Atome.

#### Polymerisation

Propylen wird unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben unter Verwendung von 114 mg Titankatalysatorkom-

509832/0931



ponente, wie oben hergestellt, polymerisiert. Man erhält nur 8,8 g Polypropylen als farbloses Pulver und 1,7 g eines lösungsmittellöslichen Polymeren.

Beispiele 2, 3, 4 und 5.

Bei jedem Versuch wird eine Titankatalysatorkomponente (A) auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, daß die jeweiligen Polysiloxane, wie sie in Tabelle I beschrieben sind, verwendet werden. Propylen wird unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 unter Verwendung der entstehenden Titankatalysatorkomponente in den in Tabelle I angegebenen Mengen polymerisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

| Bei-<br>spiel-<br>Nr. | Katalysatorkomponente<br>Organisches Polysiloxan<br>(Menge in ml) | (A) Gehalte<br>an Ti u. Cl<br>$\frac{\text{Ti}}{\text{Cl}}$<br>(Gew.%) |   | Polymerisationsergebnisse   |                           |                                     |      |      |     |
|-----------------------|---|--|---|---|---------------------------|-------------------------------------|------|------|-----|
|                       |   | Menge an<br>pulverförm.<br>Polymer<br>(g)                              | Menge an<br>löslichem<br>Polymer<br>(g) | Extrak-<br>tionsrück-<br>stand d.<br>pulverf.<br>Polymeren<br>(%) | Schütt- gewicht<br>(g/ml) | Durchschn.<br>spez. Ak-<br>tivität+ |      |      |     |
| 2                     | Methylhydropolysiloxan  | (3)  | 40,4                                    | 58,0  | 330                       | 18,0                                | 93,9 | 0,29 | 442 |
| 3                     | Hexamethyldisiloxan   | (3)  | 37,4                                    | 59,5  | 395                       | 17,6                                | 93,5 | 0,28 | 524 |
| 4                     | 1,3-Dichlortetra-<br>methyldisiloxan                              | (3)  | 37,8                                    | 59,4  | 386                       | 19,0                                | 94,4 | 0,29 | 514 |
| 5                     | 3-Hydroheptamethyl-<br>trisiloxan                                 | (3)  | 30,2                                    | 61,2  | 375                       | 15,1                                | 93,9 | 0,29 | 495 |

+ g Polypropylen/Ti-mMol.h.atm.

Beispiele 6 bis 8

Bei jedem Versuch wird eine Katalysatorkomponente (A) unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, daß jeder der substituierten Benzoesäureester, die in Tabelle II aufgeführt sind, in der in Tabelle II angegebenen Menge verwendet wurde. Propylen wurde auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben polymerisiert, wobei man die Katalysatorkomponente (A) in der in Tabelle II angegebenen Menge verwendete. Die Ergebnisse sind in Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II

| Bei-<br>spiel<br>Nr. | Katalysatorkomponente<br>Organischer Säureester<br>(Menge in ml) | Ti- und Cl-<br>Gehalt |             | Verwend.<br>Menge<br>(mg) | Polymerisationsergebnisse   |                                      |                              |   |      |     |
|----------------------|--|-----------------------|-------------|---------------------------|---|--------------------------------------|------------------------------|---|------|-----|
|                      |  | Ti                    | Gew.%<br>Cl |                           | Ausbeute an<br>Polymer(g)<br>pulver- lösl.pulverförm.<br>förm. Poly-Polymeren | Extrakt.<br>Rückst.d.<br>pulverförm. | Schütt-<br>gewicht<br>(g/ml) | Durchschn.<br>spezif.<br>Aktivität<br>+ |      |     |
|                      |  |                       |             |                           |   |                                      |                              |   |      |     |
| 6                    | n-Butylbenzoat   | (7,48)                | 4,50        | 54,6                      | 39,9  | 401                                  | 19,2                         | 94,2                                    | 0,28 | 533 |
| 7                    | Methylbenzoat  | (7,43)                | 4,03        | 59,0                      | 44,6  | 425                                  | 14,1                         | 94,6                                    | 0,29 | 560 |
| 8                    | Äthylchloracetat   | (7,43)                | 3,64        | 59,2                      | 49,3  | 410                                  | 25,0                         | 93,2                                    | 0,28 | 552 |

+ gleich wie Fußnote in Tabelle I

### Beispiel 9

#### Herstellung der Katalysatorkomponente (A)

Eine feste Komponente wird durch Kugelmühlenbehandlung von wasserfreiem Magnesiumchlorid, Äthylbenzoat und Methylhydropolysiloxan auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die entstehende, feste Komponente wird in 100 ml Kerosin, welches 50 ml Titan-tetrachlorid enthält, suspendiert und bei 100°C 2 Stunden unter Rühren behandelt. Die feste Komponente wird durch Filtration gesammelt und mit gereinigtem Hexan gewaschen, bis freies Titan-tetrachlorid nicht mehr festgestellt werden konnte. Die entstehende Katalysatorkomponente (A) enthält 3,0 Gew.% Titan und 61,2 Gew.% Chlor, berechnet als Atome.

#### Polymerisation

In einen 2 l-Autoklaven füllt man 750 ml gereinigtes Kerosin, 0,095 ml (0,375 mMol) Triisobutylaluminium und 59,5 ml (0,0375 mMol, berechnet als Titanatom) Katalysatorkomponente (A). Das Polymerisationssystem wird erwärmt und wenn die Temperatur 70°C erreicht hat, wird Propylen eingeleitet. Die Polymerisation des Propylens beginnt bei einem Gesamtdruck von 7,0 kg/cm<sup>2</sup>. Unter Rühren wird die Polymerisation während 5 Stunden bei 70°C durchgeführt und dann hört man mit dem Einleiten von Propylen auf. Das Innere des Autoklaven wird auf Zimmertemperatur gekühlt und der feste Bestandteil wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet, man erhält 390,4 g Polypropylen als farbloses Pulver und 12,1 g lösungsmittellösliches Polymer. Das pulverförmige Polymer besitzt einen n-Heptanextraktionsrückstand von 96,4% und ein Schüttgewicht von 0,31 g/ml. Die durchschnittliche spezifische Polymerisationsaktivität des Katalysators beträgt 306 g Polypropylen/Ti-mMol.h.atm.

Beispiele 10 bis 12

Propylen wird auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben polymerisiert, mit der Ausnahme, daß die jeweiligen, in Tabelle III angegebenen Siliciumverbindungen anstelle von Methylpolysiloxan verwendet wurden. (Die Menge an Katalysatorkomponente (A) während der Polymerisation beträgt 0,0375 mmol, berechnet als Titanatom, dies ist die gleiche Menge wie in Beispiel 1.)

Die Ergebnisse sind in Tabelle III angegeben.

Beispiele 13 bis 17

Bei jedem Versuch wurde eine Katalysatorkomponente (A) unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, daß die jeweiligen Polysiloxane, die in Tabelle IV angegeben sind, anstelle von Methylpolysiloxan verwendet wurden. Propylen wurde auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben polymerisiert, wobei die Katalysatorkomponente (A) in der in Tabelle IV angegebenen Menge verwendet wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle IV angegeben.

Tabelle III

| Bei-<br>spiele<br>Nr. | Katalysatorkomponente (A)<br>Siliciumverbindung<br>(Menge in ml) | Polymerisationsergebnisse         |    |                                     |  |   |
|-----------------------|--|-----------------------------------|----|-------------------------------------|--|---|
|                       |  | Ti- und Cl-<br>gehalte<br>(Gew.%) |    | Polymerisations-<br>ergebnisse      |  |   |
|                       |  | Ti                                | Cl | pulverförm. löslich.<br>Polymer (g) | Extraktions-<br>rückst.d.pul-<br>verf.Polym. (%) | Schütt- Durchschn.<br>gewicht spezif.<br>Aktivität <sup>+</sup> |

|    |                                    |      |      |       |      |      |      |     |
|----|------------------------------------|------|------|-------|------|------|------|-----|
| 10 | Dimethyldiallylsilan (3,0)         | 3,05 | 58,0 | 156,5 | 12,8 | 91,1 | 0,29 | 215 |
| 11 | Hexachlordisilan (3,0)             | 3,12 | 59,4 | 161,0 | 12,3 | 91,7 | 0,30 | 220 |
| 12 | Methylpentachlor-<br>disilan (3,0) | 3,08 | 62,3 | 138,9 | 10,7 | 91,8 | 0,29 | 190 |

Tabelle IV

|    | Organisches Poly-<br>siloxan (Menge in ml) |      |      |                                     |  |   |      |     |
|----|--|------|------|-------------------------------------|--|---|------|-----|
|    |  | Ti   | Cl   | pulverförm. löslich.<br>Polymer (g) | Extraktions-<br>rückst.d.pul-<br>verf.Polym. (%) | Schütt- Durchschn.<br>gewicht spezif.<br>Aktivität <sup>+</sup> |      |     |
| 13 | Octaphenyltrisiloxan (3)                   | 3,35 | 59,7 | 282,6                               | 16,7   | 93,4  | 0,29 | 380 |
| 14 | 2,4,6-Trimethylcyclo-<br>trisiloxan (3)    | 3,43 | 60,2 | 291,1                               | 16,0   | 94,0  | 0,29 | 390 |
| 15 | Octamethylcyclo-<br>tetrasiloxan (3)       | 3,55 | 59,5 | 298,8                               | 18,6   | 93,8  | 0,28 | 403 |
| 16 | Decamethylcyclo-<br>pentasiloxan (3)       | 3,00 | 61,0 | 292,5                               | 15,7   | 93,7  | 0,29 | 366 |
| 17 | Octaphenylcyclo-<br>tetrasiloxan (3)       | 3,04 | 60,0 | 280,7                               | 13,8   | 93,9  | 0,28 | 374 |

+ gleich wie Fußnote in Tabelle I

509832/2931

504036

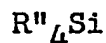
P a t e n t a n s p r ü c h e

6. Verfahren zur Herstellung sehr stereo-regelmäßiger Polyolefine, dadurch gekennzeichnet, daß man  $\alpha$ -Olefine mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen in Anwesenheit eines Katalysators polymerisiert oder copolymerisiert, wobei der Katalysator enthält

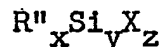
(A) eine Titan enthaltende, feste Katalysatorkomponente, enthaltend einen organischen Komplex, der sich ableitet von

- (i) einem Magnesiumhalogenid,
- (ii) einer Siliciumverbindung wie Verbindungen der

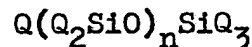
Formel



worin R'' eine einwertige Gruppe wie eine Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe bedeutet, oder Verbindungen der Formel

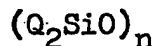


worin R'' die gleiche Bedeutung wie oben besitzt, X ein Halogenatom, x und z 0 oder eine ganze Zahl von mindestens 1, y eine natürliche Zahl nicht unter 2 und  $x + z = 2y + 2$  bedeuten, oder Verbindungen der Formel



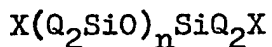
worin die Reste Q gleich oder unterschiedlich sind und ein Wasserstoffatom oder eine Cycloalkyl- oder Arylgruppe bedeuten, mit dem Proviso, daß nicht alle Q-Gruppen gleichzeitig Wasserstoffatome bedeuten, und n eine ganze Zahl von 1 bis 1000 bedeutet,

oder Verbindungen der Formel



worin Q und n die gleichen Bedeutungen wie oben besitzen, oder Verbindungen der Formel

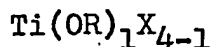




worin Q, X und n die gleichen Bedeutungen wie oben besitzen,

(iii) einem organischen Carbonsäureester und

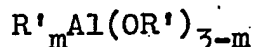
(iv) einer Titanverbindung der Formel



worin R eine Alkylgruppe bedeutet, X die gleiche Bedeutung wie oben besitzt und l 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

und

(B) eine organische Aluminiumkatalysatorkomponente der Formel



worin die Gruppen R' gleich oder unterschiedlich sind und eine Alkylgruppe bedeuten und m eine ganze Zahl von 1,5 bis 3 bedeutet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Magnesiumhalogenid (i) Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid oder/und Magnesiumjodid ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliciumverbindung (ii) eine Verbindung ist der Formel  $R''_4Si$ , worin R'' eine einwertige Gruppe wie eine  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylgruppe, eine gegebenenfalls durch niedrige Alkylgruppen substituierte  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkylgruppe oder eine gegebenenfalls durch niedrige Alkylgruppen substituierte  $C_6$ - $C_{14}$ -Arylgruppe bedeutet; eine Verbindung der Formel  $R''_xSi_yX_z$ , worin R'' die gleiche Bedeutung wie oben besitzt, X ein Halogenatom wie ein Chlor-, Brom- oder Jodatom bedeutet, x und z eine ganze Zahl von mindestens 1, y eine natürliche Zahl nicht unter 2 und  $x + y = 2y + 2$  bedeuten; eine Verbindung der Formel  $Q(Q_2SiO)_nSiQ_3$ , worin die Gruppen Q gleich oder unterschiedlich sind und je ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, eine  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkylgruppe oder eine  $C_6$ - $C_8$ -Arylgruppe bedeuten, mit dem Proviso, daß alle Gruppen Q nicht gleich-

509832/0931

zeitig Wasserstoffatome bedeuten, und n eine ganze Zahl von 1 bis 1000 bedeutet; oder eine Verbindung der Formel  $(Q_2SiO)_n$ , worin Q und n die gleichen Bedeutungen wie oben besitzen, oder eine Verbindung der Formel  $X(Q_2SiO)_nSiQ_2X$ , worin Q, n und X die gleichen Bedeutungen wie oben gegeben besitzen.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Carbonsäureester (iii) ein organischer Carbonsäureester ist wie ein Ester, der zwischen einer  $C_1-C_8$  gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäure, gegebenenfalls substituiert durch Halogenatome, und Alkoholen wie  $C_1-C_8$  gesättigten oder ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen,  $C_3-C_8$  gesättigten oder ungesättigten alicyclischen Alkoholen und gesättigten oder ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen, substituiert durch  $C_6-C_8$  aromatische Gruppen oder Halogenatome, gebildet wurde; oder ein Ester, der zwischen  $C_7-C_{12}$  aromatischen Monocarbonsäuren und Alkoholen wie  $C_1-C_8$  gesättigten oder ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen,  $C_3-C_8$  gesättigten oder ungesättigten alicyclischen Alkoholen und gesättigten oder ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen, substituiert durch  $C_6-C_8$  aromatische Gruppen oder Halogenatome, gebildet wurde, oder alicyclische Carbonsäureester wie Methylcyclopentan-carboxylat, Methylhexahydro-benzoat, Äthylhexahydro-benzoat, Methylhexahydro-toluat und/oder Äthylhexahydro-toluat.

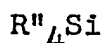
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Katalysator so gewählt wird, daß der Anteil an Titan enthaltender, fester Katalysatorkomponente (A) 0,0001 bis 1,0 mMol/l, berechnet als Titanatom, bezogen auf das Volumen der flüssigen Phase des Polymerisationssystems, und daß der Anteil an organischer Aluminiumkatalysatorkomponente (B) 1/1 bis 100/1 beträgt, ausgedrückt als Aluminiumatom/Titanatom-Verhältnis.

6. Katalysator für die Polymerisation oder Copolymerisation von  $\alpha$ -Olefinen mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, enthaltend

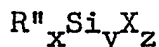
(A) eine Titan enthaltende, feste Katalysatorkomponente, enthaltend einen organischen Komplex, der sich ableitet von

(i) einem Magnesiumhalogenid,

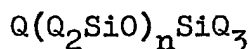
(ii) einer Siliciumverbindung wie einer Verbindung der Formel



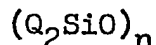
worin  $R''$  eine einwertige Gruppe wie eine Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe bedeutet, einer Verbindung der Formel



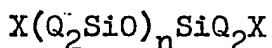
worin  $R''$  die oben gegebene Bedeutung besitzt,  $X$  ein Halogenatom,  $x$  und  $z$  0 oder eine ganze Zahl von mindestens 1,  $y$  eine natürliche Zahl nicht unter 2 und  $x + z = 2y + 2$  bedeuten, einer Verbindung der Formel



worin die Gruppen  $Q$  gleich oder unterschiedlich sind und je ein Wasserstoffatom oder eine Cycloalkyl- oder Arylgruppe bedeuten, mit dem Proviso, daß nicht alle Gruppen  $Q$  gleichzeitig Wasserstoffatome bedeuten können, und  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 1000 bedeutet, einer Verbindung der Formel



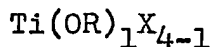
worin  $Q$  und  $n$  die zuvor gegebenen Bedeutungen besitzen, einer Verbindung der Formel



worin  $Q$ ,  $X$  und  $n$  die zuvor gegebenen Bedeutungen besitzen,

(iii) einem organischen Carbonsäureester und

(iv) einer Titanverbindung der Formel

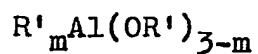


worin

2504036

R eine Alkylgruppe bedeutet, X die gleiche Bedeutung wie oben besitzt und l 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet, und

(B) eine organische Aluminiumkatalysatorkomponente der Formel



worin die Gruppen R' gleich oder unterschiedlich sind und eine Alkylgruppe bedeuten und m eine positive Zahl von 1,5 bis 3 bedeutet.

509832/0931

ORIGINAL INSPECTED